

INSTYTUT GOSPODARKI SUROWCAMI MINERALNYMI I ENERGIĄ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK — KRAKÓW

STUDIA, ROZPRAWY, MONOGRAFIE **204**

Agnieszka Makara, Zygmunt Kowalski

CZYSTSZE TECHNOLOGIE OTRZYMYWANIA
TRIPOLIFOSFORANU SODU

WYDAWNICTWO INSTYTUTU GOSPODARKI SUROWCAMI MINERALNYMI
I ENERGIĄ PAN • KRAKÓW • 2017

Czystsze technologie otrzymywania tripolifosforanu sodu

Streszczenie

Tripolifosforan sodu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (TPFS) jest fosforanem skondensowanym, znajdującym zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Głównie używane jest w produkcji środków czystości. W Europie nawet do 95% produkowanego TPFS używane jest jako wypełniacz do produkcji detergentów stosowanych w gospodarstwach domowych. TPFS stosowany jest również w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, ceramicznym, wydobywczym, tworzyw sztucznych, papierniczym, metalowym i włókienniczym. Na światowym rynku tripolifosforanu sodu około 70% udziału w całkowitym zapotrzebowaniu mają Azja-Pacyfik, Europa oraz Ameryka Łacińska. Produkcja tripolifosforanu sodu może odbywać się według metody suchej jednostopniowej lub klasycznej metody rozpyłowo-piecowej. Rodzaj i stężenie użytych surowców zależą od metody produkcji oraz wymogów jakościowych wynikających z zastosowania tripolifosforanu sodu. W przemyśle TPFS najczęściej otrzymuje się klasyczną technologią rozpyłowo-piecową, która jest drogą inwestycyjnie, a węzły neutralizacji mokrej i suszenia rozpyłowego stanowią ponad 60% nakładów inwestycyjnych całej instalacji do produkcji.

W niniejszej monografii przedstawiono badania otrzymywania tripolifosforanu sodu metodą suchą jednostopniową przy zastosowaniu ekstrakcyjnych kwasów fosforowych, kwasu fosforowego termicznego oraz węgla sodu. Proces neutralizacji reagentów prowadzono zarówno przy stechiometrycznym stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67$, wynikającym z reakcji otrzymywania TPFS, oraz przy niestechiometrycznym wynoszącym 1,37, 1,47, 1,57 i 1,77. W celu zwiększenia zawartości głównego składnika w końcowym produkcie, obniżenia temperatury kalcynacji oraz uzyskania mieszanki o odpowiedniej konsystencji zastosowano również recyrkulację TPFS. Stosunek masowy recyrkulowanego tripolifosforanu sodu do mieszanek otrzymanych z kwasów fosforowych i węgla sodu wynosił 2,5/1 lub 5/1. Dodatkowym etapem badań było przeprowadzenie procesu otrzymywania TPFS w laboratoryjnym piecu obrotowym. Koncepcja technologiczna wykonana dla metody suchej jednostopniowej i klasycznej rozpyłowo-piecowej pozwoliła określić koszty produkcji dla obu metod oraz wskazać ich najistotniejsze różnice.

Stwierdzono, że skład fazowy otrzymywanego produktu zależy od rodzaju stosowanego kwasu fosforowego, temperatury i czasu kalcynacji oraz stosunku molowego reagentów. Zanieczyszczenia obecne w kwasie fosforowym wpływają na proces tworzenia się tripolifosforanu sodu, w związku z czym w składzie fazowym produktów otrzymanych z kwasu fosforowego termicznego i ekstrakcyjnego występują istotne różnice. Zmiany stosunku molowego $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ w zakresie 1,37–1,77, rodzaju użytego kwasu fosforowego oraz temperatury kalcynacji pozwalają regulować zawartość faz krystalicznych TPFS, pirofosforanów oraz metafosforanów sodu w produkcie. Recyrkulacja tripolifosforanu sodu wpływa na zwiększenie zawartości TPFS w produkcie końcowym oraz umożliwia otrzymanie mieszanki o konsystencji wilgotnego drobnego piasku, która nie zbryla się i bez proble-

mu może być transportowana klasycznymi przenośnikami mechanicznymi do kalcynacji w piecach obrotowych. Produkty otrzymane przy stechiometrycznym stosunku molowym reagentów wykazują podwyższoną gęstość nasypową, natomiast produkty otrzymane przy stosowaniu recyrkulacji TPFS mają niską gęstość nasypową. Opracowana jednostopniowa metoda otrzymywania tripolifosforanu sodu, w której surowcami są stężony kwas fosforowy i węglan sodu, umożliwi wyeliminowanie energochłonnego i drogiego inwestycyjnie węzła suszenia rozpyłowego roztworu ortofosforanów sodu. Zastosowanie stężonego 75% H_3PO_4 , zamiast rozcieńczonego 40% H_3PO_4 stosowanego w klasycznej metodzie produkcji TPFS zmniejsza energochłonność procesu.

Celem porównania metod produkcji TPFS wykonano porównawcze oceny technologiczne, ekologiczne i ekonomiczne. Oceny wykonano metodą oceny opcji technologicznych doboru najlepszej dostępnej techniki niepowodującej wzrostu kosztów BATNEEC i metodą oceny jakości kompleksowej procesów technologicznych. Dla potrzeb oceny metodą jakości kompleksowej sporządzono szczegółowe analizy techniczne, ekonomiczne oraz ekologiczną metodą analizy procesu w ujęciu rachunku skumulowanego. Wyniki oceny BATNEEC i jakości technologicznej porównywanych metod produkcji TPFS, w rankingu ocen eksperckich wskazują odpowiednio na 13,3% i 40% przewagi metody jednostopniowej nad klasyczną metodą rozpyłowo-piecową.

Do wyboru najbardziej korzystnej metody produkcji tripolifosforanu sodu wykorzystano także metody analizy wielokryterialnej: Bordy, programowania kompromisowego i hierarchii analitycznej (AHP) (z wykorzystaniem wskaźników oceny BATNEEC oraz jakości kompleksowej jako kryteriów oceny). Wyniki analizy wielokryterialnej (bez względu na przyjętą metodykę wyceny wskaźników oceniających rozwiązania technologiczne oraz zastosowaną metodę analizy decyzyjnej, a także przyjęte wagi kryteriów oceniających) jednoznacznie wskazują jako korzystniejszą technologię produkcji TPFS metodą suchą jednostopniową.

Metodę jednostopniową można wdrożyć zastępując – stosowane w klasycznej instalacji produkcji TPFS metodą rozpyłowo-piecową – węzły neutralizacji i suszenia rozpyłowego, węzłem mieszania. Pozostałe urządzenia pozostaną bez zmian. Wskaźniki zużycia surowców i czynników energetycznych są dla metody jednostopniowej korzystne w stosunku do klasycznej metody rozpyłowo-piecowej. Oszacowano, że zmniejszenie zużycia energii elektrycznej wyniesie około 30 kWh/t TPFS w stosunku do klasycznego procesu produkcji, a zużycie gazu ziemnego obniży się o około 141 m³/t produktu (eliminacja suszenia rozpyłowego). Koszty produkcji TPFS metodą jednostopniową mogą być niższe o około 10,5% w stosunku do metody klasycznej.

Zaletą nowych rozwiązań technologii produkcji TPFS jest, że postęp ten został osiągnięty dzięki wykorzystaniu podstawowych zasad stosowanych w metodyce czystszych technologii. Było to zmniejszenie ilości odpadów u źródła ich wytwarzania (w tym przypadku opracowano nową metodę suchą jednostopniową produkcji TPFS) oraz wprowadzone zmiany projektowe, operacyjne i aparaturowe procesu.

Cleaner technologies of sodium tripolyphosphate production

Abstract

Sodium tripolyphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (STPP) is a condensed phosphate applied in various industrial areas. Mainly, it has been used as a component of cleaning materials. Up to 95% of STPP, produced in Europe, has been used as a filler of detergents applied in domestic household. STPP found application also in industrial branches producing food, cosmetics, ceramics, paper, plastic, textile and so on. About 70% of total world market demand for STPP has been recorded in Pacific-Asia, Europe and Latin America.

STPP production can be carried out according to dry single-stage or classic spray methods. Sort and concentration of raw materials depend on the choice of the technological variant and of the quality requirements arising from $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ application. In industrial practice STPP is produced mostly by classic spray method that requires expensive investments as well as wet neutralization units and spray-drying systems that generate more than 60% of the expenditure.

In the present monography, results of sodium tripolyphosphate formation through dry single-stage method with the use of wet-process phosphoric acids, thermal phosphoric acid and sodium carbonate have been presented. Neutralization of the acids was carried out according to STPP stoichiometry reaction with the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.67$, as well as with the use of non-stoichiometry of STPP ratios: 1.37, 1.47, 1.57 and 1.77. To obtain higher proportion of the main component in the final product, as well as to achieve a mixture of required consistency at a lower calcining temperature, recycling of STPP has been also applied. The mass ratio of STPP-recycled/mixture (obtained from phosphoric acid and sodium carbonate) was 2.5/1 or 5/1. Research was supplemented with the process of STPP formation carried out in a laboratory-scale rotary kiln. Technological solution applied for the dry single-stage or classic spray methods enabled to determine production cost and to reveal the most essential differences between the both methods.

It has been disclosed that phase composition of the product obtained depends on the sort of phosphoric acid applied, reaction temperature, calcining time and molar ratio of the reagents. Impurities, present in phosphoric acid affect the process of sodium tripolyphosphate formation. As a result phase composition of the product obtained from thermal phosphoric acid essentially differs from that obtained from wet-process phosphoric acid.

By differentiating molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ within the range of 1.37–1.77, temperature of calcining and application of different phosphoric acid, phase composition concerning the proportion of STPP, sodium pyrophosphates and metaphosphates in the product obtained can be controlled and adjusted. Recycling of sodium tripolyphosphate increases STPP proportion in the final product and enables to obtain a reagent-mixture with a consistency of “not-caking moist sand” easily transported with the use of classic conveyor into rotary kiln.

Products obtained with stoichiometric molar ratio of the reagents are characterized by higher bulk density, while the products obtained with the use of STPP recycling have lower bulk density. The elaborated dry single-stage method of STPP production with the use phosphoric acid of high concentration and sodium carbonate enables to eliminate the energy-consuming expensive technological stages concerning drying of sodium orthophosphate solution by spraying method. By replacing the diluted acid (40% H₃PO₄), applied in classic method of phosphoric acid production with the concentrated (75% H₃PO₄) acid in the method worked out by the authors energy consumption of the process can be reduced.

To assess the methods of STPP production comparative technological, ecological and economic assessments have been made. In the assessments of the technological processes, enabling a choice of the most profitable technology without generating cost, BATNEEC quality assessment and complex quality assessment methods were used. For the purpose of the complex quality assessment some detailed technical, economic and ecological analyses with the use of total cumulated hazard coefficients have been carried out.

In the experts ranking, results of BATNEEC and technological quality assessments of the STPP production indicate a predominance of the dry single-stage over a classic spray method respectively 13.3% and 40%. To make a choice of the most advantageous method of STPP production multi-criteria analysis: Bordy, compromise programming and analytical hierarch (AHP) process (with the use of BATNEEC options indices and complex quality as criteria of STPP assessment) were applied.

Results of multi-criteria analysis (independently of the method of the assessment of the indices assessing technological solution, and the decision method applied as well as assessing criteria) indicate that the dry single-stage method is the most advantageous variant of STPP technology. The dry single-stage method can be implemented through a substitution of neutralization (wet process) and spray drying (heating) section in the classic method by a single mixer. The rest of the equipment remains unchanged. Consumption indices of the raw materials and energy are also beneficial when the dry single-stage method is considered. In comparison to classic STPP production method, reduction in electric energy consumption has been estimated to be about 30 kWh/t STPP, in earth gas consumption about 141 m³/t of the product because of elimination of spray-drying process. Total production cost of STPP by dry single-stage method is estimated to be lower of about 10.5% in comparison to classic method.

The merit of the new technological solutions of the STPP production is the advance developed through utilization of basic rules applied by cleaner technology methods. That was a reduction in the amount of waste materials by a reduction of the source of their production (in the discussed case, a new dry single-stage method of the STPP production has been elaborated), and some changes introduced in the equipment of the technological project.